

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-78806

⑤ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 昭和61年(1986)4月22日
C 08 F 220/12 102 8319-4J
// (C 08 F 220/12 8319-4J
220:26 8319-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)
230:08)

⑬ 発明の名称 被覆用 熱硬化性アクリル樹脂組成物

⑭ 特 願 昭59-199776

⑮ 出 願 昭59(1984)9月25日

⑯ 発 明 者 大 串 益 人 横浜市金沢区乙船町10番2号
⑯ 発 明 者 浅 葉 勉 横浜市金沢区釜利谷町2773番地
⑯ 発 明 者 大 塚 博 横浜市港南区野庭町670番地
⑰ 出 願 人 ティッソ株式会社 大阪市北区中之島3丁目6番32号
⑱ 代 理 人 弁理士 佐々井 弥太郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

被覆用熱硬化性アクリル樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 下記 a ~ d の種類及び組成の単量体をラジカル共重合せしめてなる被覆用熱硬化性アクリル樹脂組成物。

a) エステル基の炭素数が1~12のアクリル酸エステル若しくはエステル基の炭素数が1~12のメタアクリル酸エステルから選ばれた一以上の化合物 50~80重量%

b) 水酸基またはエポキシ基を有するアクリル酸エステル若しくは水酸基またはエポキシ基を有するメタアクリル酸エステルから選ばれた一以上の化合物 20~5重量%

c) ビニル基を含有するポリシロキサン 20~0.01重量%

d) ビニル基を含有するシラン化合物 20~2重量%

(2) 炭素数3以上の有機酸を0.1~5重量%配合してなる特許請求の範囲第(1)項に記載の組成

物。

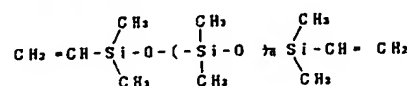
(3) ラジカル共重合せしめて得られた共重合体の重量平均分子量が5,000ないし300,000である特許請求の範囲第(1)項に記載の組成物。

(4) 有機酸がアクリル酸若しくは無水マレイン酸である特許請求の範囲第(2)項に記載の組成物。

(5) ビニル基を含有したポリシロキサンの、下記 e ~ h の種類、構造式および粘度を有する単量体から選ばれた一以上の化合物である特許請求の範囲第(1)項に記載の組成物。

e. 末端にビニル基を有するポリアルキルシロキサンで

$\eta = 2 \sim 100000$ センチポイズ(25℃)の化合物
(構造式下記、ただし n は正の整数)

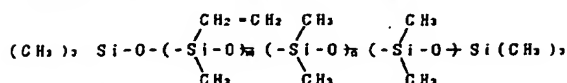


f. ポリジメチル-ポリメチルビニルシロキサンコポリマーで

特開昭61-78806 (2)

$\eta = 10 \sim 100000$ センチポイズ (25℃) の化合物

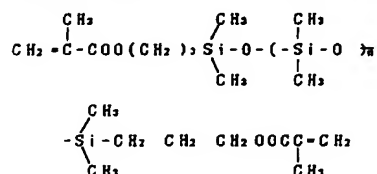
(構造式下記、ただし n, m は正の整数)



g. 末端にメタクリロキシプロピル基を有するポリジメチルシロキサンで

$\eta = 5 \sim 100000$ センチポイズ (25℃) の化合物

(構造式下記、ただし n は正の整数)



h. ポリジメチル-メタアクリロキシプロピルメチルシロキサンで

$\eta = 10 \sim 100000$ センチポイズ (25℃) の化合物

(構造式下記、ただし n は正の整数)

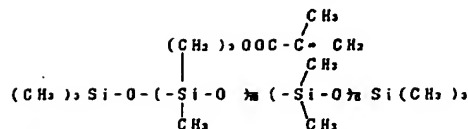
テープが剥がしにくく跡が残り易い等多くの欠点も有している。

本発明者等は、これらの欠点を改良し、表面の平滑な無機材料の塗材として塗装後の密着性、耐汚染性のすぐれた熱硬化性アクリル樹脂組成物を見出すべく鋭意研究を行った。その結果、a. 特定のアルキル基炭素数を有するアクリル酸アルキル若しくはメタアクリル酸アルキル、b. 水酸基またはエポキシ基を有するアクリル酸エステル、c. ビニル基を有するポリシロキサンおよびd. ビニル基含有シラン化合物のそれぞれ所定割合をラジカル共重合せしめてなる共重合体組成物が上記目的に適合することを見出して本発明を完成した。

本発明は下記(1)の主要構成と(2)ないし(5)の実施態様の構成を有する。

(1) 下記 a ~ d の種類及び組成の単量体をラジカル共重合せしめてなる被覆用熱硬化性アクリル樹脂組成物。

a) エステル基の炭素数が1~12のアクリル酸エステル若しくはエステル基の炭素数が1~12のメタ



および c ないし h において $\text{Si}-\text{CH}_3$ 基の一部をフェニル基に交換したもの。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、被覆用アクリル樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、特定種類および組成のアクリル酸エステル若しくはメタアクリル酸エステル、ビニル基含有ポリシロキサンおよびビニル基含有シラン化合物を共重合せしめてなる該組成物に関する。公知の熱硬化性アクリル樹脂組成物は、種々の無機材料の塗材として、光沢性、透明性、硬度、耐候性および耐薬品性その他のすぐれた塗膜が得られるので広く用いられている。しかしながら、該組成物に係る塗膜は、無機材料との密着性が不十分である他、耐熱水性、耐アルカリ性の点でも改良を必要としており、更に、油污れを拭きとった後シミが残り易い、粘着

アクリル酸エステルから選ばれた一以上の化合物 50~80重量%

b) 水酸基またはエポキシ基を有するアクリル酸エステル若しくは水酸基またはエポキシ基を有するメタアクリル酸エステルから選ばれた一以上の化合物 20~5重量%

c) ビニル基を含有するポリシロキサン 20~0.01重量%

d) ビニル基を含有するシラン化合物 20~2重量%

(2) 炭素数3以上の有機酸を0.1~5重量%配合してなる前記第(1)項に記載の組成物。

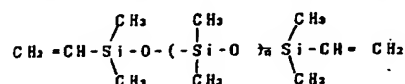
(3) ラジカル共重合せしめて得られた共重合体の重量平均分子量が5,000ないし300,000である前記第(1)項に記載の組成物。

(4) 有機酸がアクリル酸若しくは無水マレイン酸である前記第(2)項に記載の組成物。

(5) ビニル基を含有したポリシロキサンが、下記 e ~ h の種類、構造式および粘度を有する単量体から選ばれた一以上の化合物である前記第(1)項に記載の組成物。

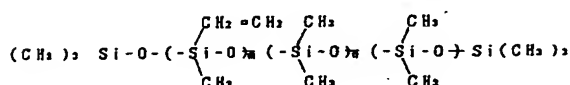
e. 末端にビニル基を有するポリアルキルシロキサンで

$\eta = 2 \sim 100000$ センチポイズ (25℃) の化合物
(構造式下記、ただし n は正の整数)



f. ポリジメチル-ポリメチルビニルシロキサノポリマーで

$\eta = 10 \sim 100000$ センチポイズ (25℃) の化合物
(構造式下記、ただし m, n は正の整数)



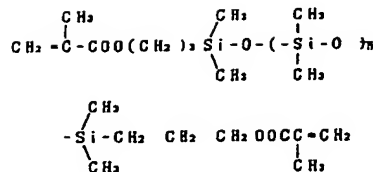
g. 末端にメタクリロシプロビル基を有するポリジメチルシロキサンで

$\eta = 5 \sim 100000$ センチポイズ (25℃) の化合物
(構造式下記、ただし n は正の整数)

の炭素数が 1~12 のメタクリル酸エステルを全単量体の 50~80 重量% 使用する。具体例としては、エチルアクリレート若しくはブチルアクリレートのようなアクリレートまたは、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート若しくはブチルメタアクリレートが挙げられる。これらのアクリレート若しくはメタアクリレートのアルキル基の炭素数が 13 以上では、最終製品についての塗材としての物性が不十分となる。また使用量範囲が 50 重量% 未満および 80 重量% を超える場合も同様である。

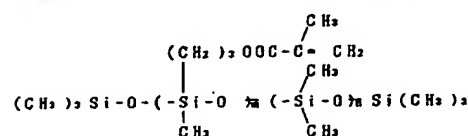
次に b 群の化合物としては水酸基またはエポキシ基を有するアクリル酸エステル若しくは水酸基またはエポキシ基を有するメタアクリル酸エステルを全単量体の 20~5 重量% 使用する。これらの具体例として 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタアクリレートおよびグリシジルメタアクリレートが挙げられる。b 群の化合物の使用割合が、20 重量% を超えると最終組成物を用いて製造した塗膜の物性が不良となるおそ

特開昭61-78806 (3)



h. ポリジメチル-メタアクリロキシプロピルメチルシロキサンで

$\eta = 10 \sim 100000$ センチポイズ (25℃) の化合物
(構造式下記、ただし n は正の整数)



および e ないし h において $\text{Si}-\text{CH}_3$ 基の一部をフェニル基に変換したもの。

本発明の構成と効果につき以下に詳述する。

本発明の組成物は、下記 a~d の 4 群の単量体をラジカル共重合せしめることにより得られる。

a 群の化合物としては、エステル基の炭素数が 1~12 のアクリル酸エステル若しくはエステル基

れが生じ、5 重量% 未満では、最終組成物の硬化性が不十分である。

次に、c 群の化合物としては、ビニル基を含有するポリシロキサンを全単量体の 20~0.01 重量% 使用する。ビニル基は、該ポリシロキサンの末端基として結合していてもよく、シロキサン繰返し単位における Si に直接にまたは他の官能基を介して結合していてもよい。該ポリシロキサンの使用割合が 20 重量% を超えると塗膜が軟らかすぎさらに密着性がとぼしくなり、0.01 重量% 未満では耐汚染性、非粘着性等塗膜の物性が不十分である。該ポリシロキサンの具体例としては、前述 (5) の e ないし h の化合物があげられる。これらの化合物の η についてそれぞれ前述の数値範囲のものが好ましく使用できる。

最後に d 群の化合物としては、ビニル基を含有するシラン化合物を全単量体の 20~2 重量% 使用する。シラン化合物であるから、前述のビニル基以外に珪素原子に直結した加水分解性の官能基を 2 個または 3 個有する。それらの官能基は限定さ

特開昭61-78806 (4)

れないが、炭素数1ないし4のアルコキシ基が使用し易く、かつ、好ましい結果が得られる。このようなビニル基を含有するシラン化合物の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランおよびγ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランがあげられる。

以上のaないしd群の単量体は、ラジカル発生剤の存在下に共重合せしめる。共重合の形式は限定されないが、溶剤の存在下の溶剤重合が実施し易く好ましい結果が得られる。かかる溶剤としては例えば、トルエン若しくはキシレンのような芳香族炭素素、メチルエチルケトン若しくはアセトンのようなケトン類、n-ブタノール若しくはシクロヘキサノールのようなアルコール類を挙げることができる。ラジカル発生剤の種類および使用割合は、通常のアクリル酸エステルまたはメタアク

リル酸エステルとの重合に使用する場合と同様である。すなわち、例えば過酸化ベンゾイル若しくはアゾビスイソブチロジニトリルのような該発生剤を単量体の0.2~2重量%使用し、該剤の半減期に応じ温度80~120℃で、前記共重合を行う。該共重合において、4群の単量体は全量を一時に混合して共重合に供してもよく、単量体混合物の一部を共重合中に他の単量体若しくは単量体混合物を追加補給してもよい。

本発明に係るアクリル樹脂組成物の重合の程度は、キシレン溶媒、樹脂分40重量%における25℃の粘度で100ないし2000、好ましくは150ないし1000とすることが好ましい。重合度の調節は、ラジカル発生剤若しくは連鎖移動剤の使用量によって行うことは、通常のアクリル樹脂製造の場合と同様である。上述の粘度が100未満では未重合の単量体が残存し易く、該共重合体組成物の粘度が低すぎるため、塗材としての作業性も良好とはいえない。反対に該粘度が2000を超える場合、該粘度が高すぎるため該作業性が不良となるのみなら

ず、塗装後の塗膜の耐熱水性が低下する傾向を生じる。

以上のようにして、本発明に係る被覆用熱硬化性アクリル樹脂組成物である共重合体が得られる。共重合の際使用した溶剤は、そのまゝ含有させておいてもよく、減圧加熱等して未反応の前述a~dの単量体と共に回収してもよい。

本発明に係るアクリル樹脂組成物は、前述のグループbの単量体が含有している官能基を利用して架橋反応させ、熱硬化させることができる。そのための反応促進剤として下記のような有機酸若しくは有機塩基化合物を該アクリル樹脂組成物に対して、0.1~5重量%好ましくは0.5~3重量%使用する。

かかる有機酸の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、フタル酸、マレイン酸若しくはp-トルエンスルホン酸を挙げることができる。アクリル酸若しくはメタクリル酸は、本発明に係るアクリル樹脂組成物製造のための共重合時に添加して同時に共重合させる使用方法が可能である。他

の有機酸は、該組成物製造後に添加される。

上述の有機塩基化合物としては、前述のb群の化合物に係るエポキシ基開環触媒として用いられるベンジルジメチルアミン、ポリアミン若しくはポリアミドを挙げることができる。しかしながら、次のアミノ基含有シラン化合物、例えばγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン若しくは3-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシランは、さらに好ましく使用できる。これらの有機塩基化合物は、本発明に係るアクリル樹脂組成物製造後に添加混合する。

本発明の組成物を塗料として使用するに際しては、同種の塗料に配合される各種の助剤例えば有機若しくは無機顔料、染料、紫外線吸収剤、分散剤、硬化促進剤若しくはたれ防止剤を使用できる。その他、塗装上の作業性若しくは仕上り性、保存安定性を改善するために溶剤例えばキシレン、酢酸ブチル、エチルセロソルブ若しくはブタノールを適量配合することができる。

特開昭61-78806 (5)

以上のように調整された本発明の組成物に係る塗料を無機材料表面に塗布する方法は、常用の例えば、カーテンフローコート、ロールコート、スプレー若しくはディッピング法のいずれも採用できる。

本発明品は、熱硬化性シリコン変性アクリル樹脂組成物であり、塗膜形成後の加熱によって硬化させる。加熱温度は150～280℃好ましくは200～270℃で、1分ないし30分好ましくは3分ないし15分のような短時間で硬化する。他の硬化方法としては次の低温硬化がある。

本発明の組成物に係る塗料は、反応促進剤である有機酸を含有し、室温ないし80℃のような低温でも架橋反応が徐々に進行して硬化するので、かかる低温硬化法は例えば、木工用、プラスチック用等に利用できる。

本発明に係るアクリル樹脂組成物は、塗料として使用した際、架橋度の高い密着性、耐汚染性等のすぐれた塗膜が得られる。この理由は、次の三点にあると推察される。すなわち、①アクリル樹

リロキシプロピルトリメトキシシラン10部をキシレン150部に溶解し、過酸化ベンゾイル1部を加え、窒素気流下100℃、4時間反応し、表1に示す粘度(25℃)210センチポイズのシリコン変性アクリル重合体を得た。

合成例2～6

成分及び組成を変え、合成例1と同様な反応を行って表1に示す粘度(25℃)のシリコン変性アクリル重合体を得た。

実施例1～4及び比較例1～2

合成例1～6で得た重合体を当重量のキシレン・ブタノール(2:1)の混合溶媒で希釈し、普通ガラス板(JIS R321)に塗布200℃、5分間の加熱硬化を行って約10μの塗膜を得、評価した。その結果を表2に示す。

なお、評価は次の方法によって行なった。

判 定：○ 全く変化のないもの

△ わずかに割れ、白化等変化のあったもの

× 明らかに割れ、白化等変化のあったもの

樹脂組成物の原料であるアクリル酸エステル若しくはメタアクリル酸エステル類ならびにビニル基含有ポリシロキサンの配合比および、該組成物共重合体の重合度が最終的に塗膜の柔軟性と硬度を適切に維持し、緻密な膜面を形成しうることに、またこの時、ビニル基含有ポリシロキサンが骨格に組み込まれるため、通常のシリコンオイルの添加の場合と違ってブリードが極くわずかであること、②共重合成分であるビニル基含有シラン化合物が、シロキサン結合、水酸基との結合、被塗布物である無機材料との化学的若しくは物理的結合を構成すること、および③該組成物に添加された有機酸が、架橋反応を促進することである。

以下、合成例および実施例(使用例)により本発明を説明する。

合成例1

メタアクリル酸メチル50重量部(以下同じ)とメタアクリル酸ブチル10部、グリシジルメタアクリレート20部、アクリル酸2部、末端ビニルポリジメチルシロキサン(η=50)10部、アーメタク

もの

鉛筆硬度：JIS K 5400に準拠

密着性：基盤目剥離テスト(1mm巾にカッターで100個のマス目を作り、セロファンテープで5回剥離テストを実施して、剥離せずに残ったマス目の個数を平均する)

耐熱水性：蓋のある沸騰水容器に2時間浸漬後、判定する。

熱水後密着性：基盤目をつけたテストピースを沸騰水に2時間浸漬し、基盤目剥離テストをする。

耐アルカリ性：濃度1重量%の水酸化ナトリウム水溶液に室温にて5時間浸漬後、判定する。

耐汚染性：マジックインキでマーキングし、30分放置後トルエンを用いて拭きとり、判定する。

非粘着性：セロファンテープの剥がし易さで判定する。

特開昭61-78806 (6)

表 1

	合 成 例	1	2	3	4	5	6
a	HMA	50	40	50	60	50	50
	BMA	10	20	20		20	
	EA		10			20	15
	LMA			10	15		20
b	GMA	20	10	10		5	5
	HEMA		10		10		
c	ビニル ポリシロキサン	10	1		5	5	
	メタクリル ポリシロキサン			0.1			
d	MOPS-N	10		10			10
	VTS-N		10				
	アクリル酸	2	1			1	1
	マレイン酸			2	1		
	BPO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	キシレン	150	150	150	150	150	150
	溶解粘度 (25°C)	210	365	190	220	240	310

IE HMA : メタアクリル酸メチル
 BMA : メタアクリル酸n-ブチル
 EA : アクリル酸エチル
 LMA : メタアクリル酸ラウリル
 GMA : グリシジルメタアクリレート
 HEMA : 2-ヒドロキシエチルメタアクリレート
 ビニルポリシロキサン: 末端ビニルポリジメチルシロキサン ($\eta=50$)
 メタクリルポリシロキサン: 末端メタクリロキシプロピル
 ポリジメチルシロキサン ($\eta=200$)
 MOPS-N: メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン
 VTS-N: ビニルトリメトキシシラン

表 2

	実 施 例				比 較 例	
	1	2	3	4	1	2
試料合成例NO.	1	2	3	4	5	6
鉛筆硬度	2H	3H	2B	2B	B	H
密着性	100	100	100	100	40	80
耐熱水性	○	○	○	○	×	○
熱水後密着性	100	100	100	100	10	50
耐アルカリ性 (1%, Shr)	○	○	○	○	○	△
耐汚染性 (マジックインキテスト)	○	○	○	○	△	×
非粘着性	○	○	○	○	○	×

以 上

特許出願人 チッソ株式会社
 代理人弁理士 佐々井 彌太郎
 同 上 野 中 克 彦

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.